

УДК 535.71

Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва)

КОЛЛЕКТИВНЫЙ ХАРАКТЕР СПОНТАННОГО ФОРМИРОВАНИЯ СТРУН В ГОМОХИРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

S. Stovbun, A. Skoblin, A. Zanin

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow

COLLECTIVE NATURE OF SPONTANEOUS FORMATION OF STRINGS IN HOMOCHIRAL SOLUTIONS

Аннотация. С помощью оптического микроскопирования проведен подсчет числа струн, образующихся на стеклянной подложке при свободном высыхании образцов (капель) ряда гомохиральных растворов трифторацетилированных аминоспиртов в различных органических растворителях, на наборе оптических полей. Из анализа статистических закономерностей распределения струн по исследованным оптическим полям установлен коллективный характер их формирования. Выявлен характерный масштаб области их скоррелированного формирования ((200-600) мкм). Рассмотрен вероятный механизм выявленной корреляции. В качестве иллюстрации скоррелированного формирования струн описан часто встречающийся феномен парных струн.

Ключевые слова: гомохиральный раствор, струна, дисперсия, корреляция.

Abstract. Using optical microscopy we calculated the number of strings, formed on a glass substrate with the free dry samples (drops) by evaporating the solvents from a number of homochiral solutions of trifluoro acetylated amino alcohols in various organic solvents, on a set of optical fields. From the statistical analysis of the distribution of strings on the investigated optical fields the collective nature of their formation was identified. The characteristic scale of their correlated formation [(200 – 600) μm] was found. The likely mechanism of the detected correlations was considered. As an illustration of the correlated formation of strings, we described the frequent phenomenon of paired strings.

Key words: homochiral solution, string, dispersion, correlation.

Феномен спонтанной конденсации (самосборки) растворенного вещества в анизометрические (отношение длины L к диаметру d : $L/d=(10^2-10^5)$) структурные элементы, обладающие механической упругостью, – струны, был установлен ранее для целого ряда низкоконцентрированных ($\sim(10^{-3}-10^{-2})$ М, а для соединения, молекулы которого имеют два хиральных центра – даже $\sim 10^{-4}$ М) гомохиральных растворов [2-5]. Струны формируются за времена ($10-10^{-1}$) сек. и меньше, а их седиментация занимает, напротив, часы и более [3]. Фактически это означает, что при испарении капли (за время 10 сек.) в ксерогеле наблюдается проекция хаоса струн на плоскость подложки. Очевидно, что наблюдаемое при этом распределение их плотности отражает характер их пространственного распределения в объеме раствора. Формирование струн протекает достаточно неравномерно по объему раствора. В результате ксерогели, образующиеся при испарении растворителя, как правило, имеют неравномерную (доменную) структуру. В настоящей работе исследовались статистические закономерности формирования струн в гомохиральных растворах. В качестве растворенного вещества использовались трифторацетилированные аминоспирты (ТФААС) 1 и 2, синтезированные в Лаборатории стереохимии ИХФ РАН, зав. лаб. проф. Р.Г. Костяновский. Методика получения и свойства ТФААС приведены в [6]. Структурные формулы исследовавшихся ТФААС приведены на рис. 1. Использовались растворители циклогексан (ЦГ) и бензол (Б), поставщик фирма Химмед, чистотой 99,9%.

©Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М., 2012.

Эксперимент проводился следующим образом. Вначале изготавливался раствор. Для этого соответствующее количество ТФААС и растворителя вносились в закрытую стеклянную емкость, которая помещалась в кипящую воду и интенсивно встряхивалась в ней в течение времени, многократно превосходящего время визуального контролируемого растворения ТФААС. Затем емкость извлекалась из водяной бани и остывала до комнатной температуры. Капля раствора наносилась на предметное стекло. После испарения растворителя образовавшийся ксерогель исследовался с помощью оптического микроскопа МИКМЕД-6. Для этого выбиралось несколько стандартных оптических полей площадью $S = 0.767 \cdot 10^6$ мкм², и производилось их микрофотографирование. Каждое поле разбивалось на квадраты ($7 \times 5 = 35$ квадратов для каждого поля). Квадраты выводились на экран компьютера, и на них вручную производился подсчет струн. Затем результаты суммировались поквадратно для каждого оптического поля. Подчеркнем достаточную трудоемкость эксперимента: обработка одного оптического поля занимала в среднем 2 человеко-часа, а всего было обработано 72 поля.

Результаты проведенных измерений и их статистической обработки сведены в табл. 1. В первом столбце указано растворенное вещество, во втором – растворитель. C – концентрация раствора (M , то есть моль / литр). n – число оптических полей, исследовавшихся для ксерогеля, полученного из раствора данного ТФААС в данном растворителе с данной концентрацией. N_i ($i=1 \dots n$) – число струн на i -ом оптическом поле. $N_0 = (1/n) \sum_{i=1}^n N_i$ – среднее (по исследованным полям для раствора данного ТФААС в данном растворителе при данной концентрации) число струн в одном поле. $D = (1/n) \sum_{i=1}^n (N_i - N_0)^2$ – дисперсия (по исследованным полям для раствора данного ТФААС в данном растворителе при данной концентрации) числа струн. $\sigma = D^{1/2}$ – среднеквадратичное отклонение числа струн. $d^* = D/N_0$. $R = [0.767(d/N_0)]^{1/2} \cdot 10^3$. Отметим, что, как видно из табл. 1, среднее число струн в оптическом поле в случае, когда растворителем

выступает бензол, вообще не коррелирует с концентрацией растворенного вещества, как для ТФААС 1, так и для ТФААС 2. В случае раствора ТФААС 1 в ЦГ наблюдается рост среднего числа струн с концентрацией раствора, более медленный, чем линейный.

Если бы струны формировались независимо друг от друга, то при достаточно большом (в среднем) количестве струн: $N_0 \gg 1$, их дисперсия должна была бы быть порядка числа струн: $D \sim N_0$, так что среднеквадратичное отклонение $\sigma \sim N_0^{1/2}$. На самом деле, как видно из табл. 1, дисперсия аномально велика: $D \gg N_0$, так что $d^* = D/N_0 \gg 1$, причем d^* , за редким исключением, составляет от нескольких десятков до нескольких сотен. Это указывает на обстоятельство, что процессы образования отдельных струн не являются статистически независимыми событиями, то есть на коллективный характер формирования струн. Легко видеть, что если струны формируются группами по d^* штук, и процессы образования отдельных групп являются статистически независимыми событиями, то количество таких событий, приходящееся на i -ое поле: $N_i' = N_i/d^*$ ($i=1, \dots, n$); среднее число таких событий $N_0' = N_0/d^*$, дисперсия таких событий $D' = D/d^{*2}$, так что для такого распределения: $d^* = D'/N_0' = 1$. Следовательно, предположение, что струны формируются независимыми группами, приблизительно по d^* штук в группе, согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Таким образом, величина d^* , приведенная в предпоследнем столбце табл. 1, – это (по порядку величины) число струн, формирующихся коллективно, скоррелированным образом. Из табл. 1 видно, что в 7 случаях из 11 величина d^* находится в интервале (30-85), в 2 случаях d^* существенно больше (246 и 675), и только в 2 случаях d^* относительно невелико (5 и 11). Таким образом, на коллективный характер формирования струн указывают статистические закономерности в их распределении по отдельным полям, выявленные в ходе проведенного эксперимента.

Оценим масштаб области, в которой происходит скоррелированное формирование

Таблица 1

ТФААС	Растворитель	C, М	n	N _i	N ₀	D	σ	d*	R, мкм
1	Б	0.0001	5	473; 398; 142; 133; 139	257	21 812	148	85	510
1	Б	0.0036	9	816; 1205; 964; 970; 824; 1005; 800; 1463; 1349	1 044	51 980	228	50	190
1	Б	0.009	5	408; 626; 807; 846; 630	663	24 360	156	37	210
1	Б	0.036	9	342; 998; 810; 750; 799; 2 784; 1 500; 1 090; 2 231	1 256	537 778	733	675	640
1	ЦГ	0.001	3	283; 602; 330	405	19 773	140	49	310
1	ЦГ	0.003	3	1 610; 1 405; 1 509	1 508	7 005	84	5	50
1	ЦГ	0.018	3	4 563; 4 041; 4 960	4 521	141 628	376	31	70
2	Б	0.0001	9	30; 98; 83; 115; 280; 261; 305; 315; 273	196	11 082	105	57	470
2	Б	0.001	4	525; 709; 600; 733	642	7 056	84	11	110
2	Б	0.02	4	390; 192; 470; 508	390	14 882	122	38	280
2	ЦГ	0.001	18	586; 599; 503; 481; 283; 200; 245; 297; 234; 525; 709; 718; 683; 770; 1 632; 1 200; 1 000; 1 500	676	166 360	408	246	530

струн, с учетом изотропии исследуемой системы на макроскопических масштабах. В оптическом поле площадью S формируется в среднем N_0 струн. Следовательно, d^* струн формируется в области площадью $S(d^*/N_0)$, характерный размер которой R составляет: $R \approx [S(d^*/N_0)]^{1/2}$, или $R \approx [0.767(d^*/N_0)]^{1/2} \cdot 10^3$ мкм. Таким образом, величина R , приведенная в последнем столбце табл. 1 – это масштаб области, в которой происходит коррелированное формирование струн. Как видно из табл. 1, в 4 случаях из 11 R приходится на интервал (470-610) мкм, в 4 случаях – на интервал (190-310) мкм, и только в 3 случаях – на интервал (50-110) мкм, отвечающий относительно малому масштабу области корреляции. Таким образом, характерный масштаб корреляции при формировании струн составляет несколько сотен микрометров, ориентировочно (200-600) мкм.

Коллективный характер образования струн означает, что в ходе экспериментов во всем объеме раствора выделялись отдельные области масштабом, как правило, несколько сот микрометров, в которых преимущественно происходило формирование струн. Визуально приготовленный раствор обла-

дал высокой степенью гомогенности вплоть до масштабов, сопоставимых с длиной волны света – 0,4 мкм. Таким образом, неоднородность раствора формировалась в ходе конденсации ТФААС и образования струн. Анализ $3 \cdot 10^2$ стандартных оптических полей площадью $S = 0.767 \cdot 10^6$ мкм² показывает, что факты рождения нескольких струн из одного центра струнообразования (связанного с наличием зародышевого микрокристалла или с флуктуацией плотности ТФААС иной природы) не дают существенного вклада в аномальную величину дисперсии (для исследованных в настоящей работе растворов). При этом локальная геометрия системы струн в областях их высокой концентрации часто тяготеет к системе параллельных струн. Следовательно, струны в ходе формирования взаимодействуют на больших по молекулярным масштабам расстояниях $\sim (200 - 600)$ мкм. Покажем, что этот результат не противоречит имеющимся на сегодняшний день представлениям о структуре струн.

Был проведен расчет дипольного момента d молекул ТФААС с помощью используемого в органической химии подхода, при котором геометрия молекулы сначала оптимизирует-

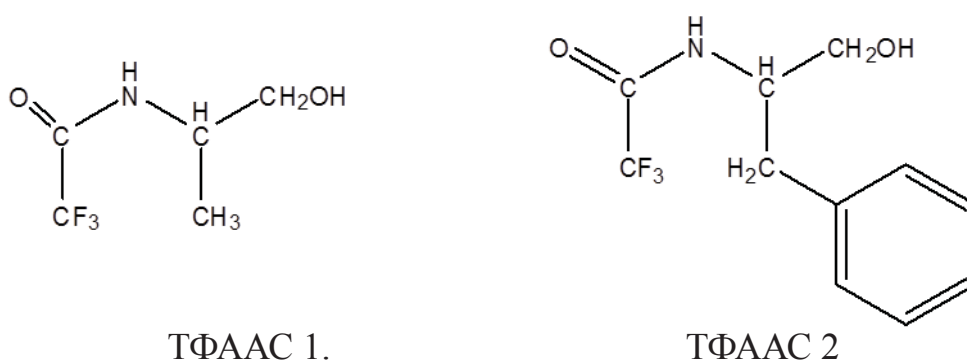


Рис. 1. Структурные формулы ТФААС, исследовавшихся в настоящей работе.

ся полуэмпирическим квантово-химическим методом AM-1, и далее полученная геометрия используется для расчета дипольного момента методом CNDO [1]. Были получены результаты: $d = 3.86$ Д для ТФААС 1 и $d = 3.13$ Д для ТФААС 2. Молекулы ТФААС

кристаллически упакованы в струне, так что их концентрация в струне $n \approx a^{-3}$, где $a \approx 5$ Å – характерный размер молекулы ТФААС. Рассмотрим вначале модель струны, в которой дипольные моменты молекул ТФААС в основном параллельны оси струны (мы учи-

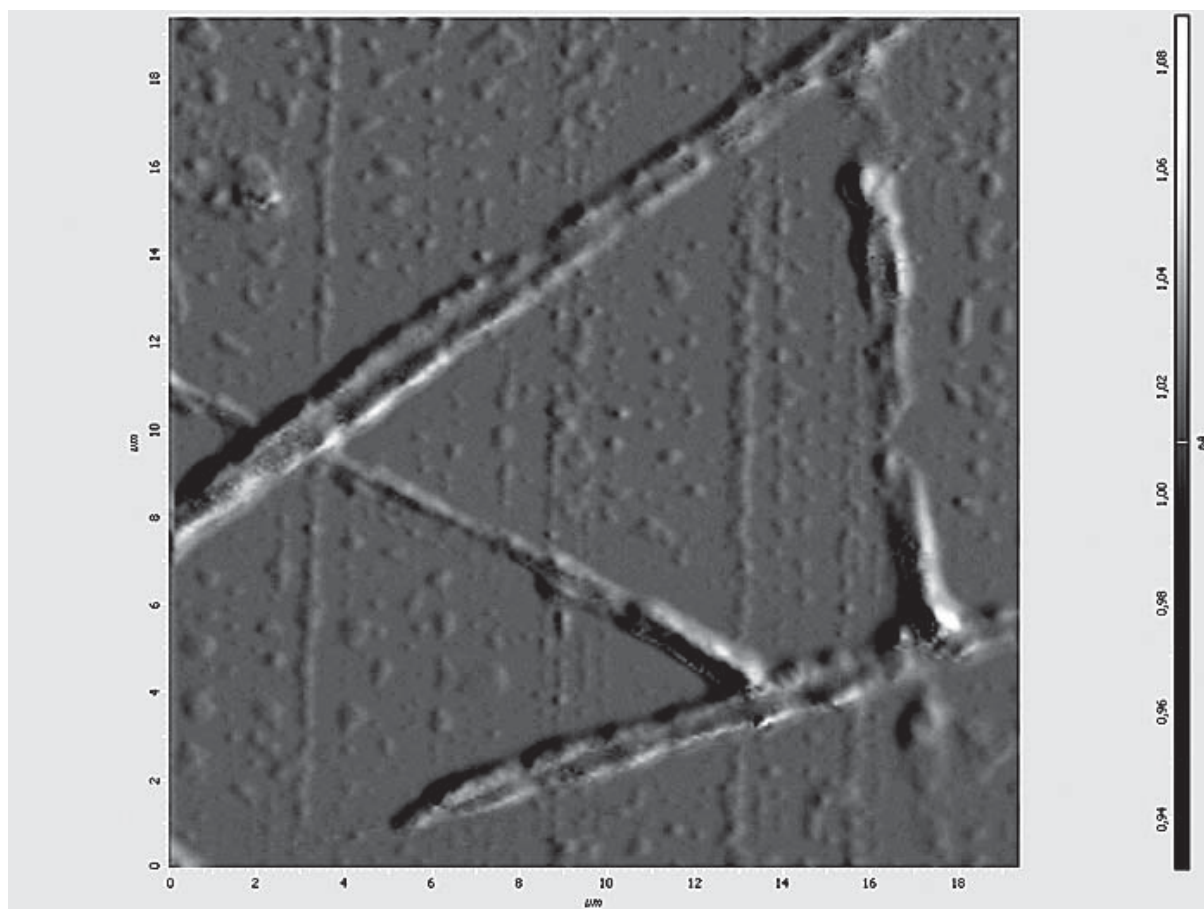


Рис. 2. АСМ изображение. Масштаб по осям абсцисс и ординат указан в микрометрах. Феномен парных струн.

тываем, что ориентация молекул ТФААС в струне не хаотична, т. к. упорядочение ТФААС в ней носит кристаллический характер, что подтверждается рентгеновской дифрактометрией). Тогда плотность поверхностного заряда на торце струны составляет $n d \approx a^{-3} d$, а величина поверхностного заряда $Q \approx D^2 a^{-3} d$, где D – диаметр струны. При этом число молекул ТФААС на торце составляет $N \approx D^2 / a^2$. Энергия U электростатического взаимодействия концов двух заряженных струн, находящихся на расстоянии R , составляет: $U = Q^2 / R \approx D^4 a^{-6} d^2 / R$. При этом энергия взаимодействия, приходящаяся на одну молекулу, составляет: $u = U / N \approx D^2 a^{-4} d^2 / R$. Электростатическое взаимодействие концов струн может влиять на кинетику конденсации молекул на торцах струн только при условии, что энергия этого взаимодействия, приходящаяся на одну молекулу, сопоставима с тепловой: $u \approx k T$, где k – постоянная Больцмана, T – температура. Это приводит к следующей оценке на минимальный диаметр струн, взаимодействие которых сказывается на кинетике их формирования на расстоянии R : $D \approx [k T R a^4 d^{-2}]^{1/2}$. Ориентируясь на полученное из анализа дисперсии числа формирующихся струн значение расстояния, на котором струны существенно взаимодействуют: $R = (200 - 600)$ мкм, получаем оценку для минимально возможного диаметра струн, интенсивно взаимодействующих на таком расстоянии: $D \approx (0.2 - 0.4)$ мкм, что сопоставимо с характерным диаметром наблюдавшихся в ксерогелях струн, находившимся в пределах $(0,1 - 1)$ мкм. В случае если молекулы ТФААС размещены под некоторыми углами к оси струны, эффективный дипольный момент струны несколько уменьшится, и это приведет к увеличению D . Однако, по-видимому, порядок величины D не изменится, так что согласование с экспериментальными результатами по-прежнему сохранится.

Факты коррелированного рождения струн и интенсивного взаимодействия их концов ярко иллюстрируются нередко встречающимся феноменом парных струн, концы которых наклонены навстречу друг другу и

соединены, по всей видимости, вследствие электростатического притяжения, что указывает на противоположное направление поляризации двух струн (рис. 2). Данное изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver HV (производства НТ-МДТ, Зеленоград, Россия), на ксерогеле, образованном при высыхании раствора ТФААС на поверхности полированного кремния (шероховатость не выше 15 нм). Таким образом, в настоящей работе экспериментально исследованы статистические закономерности формирования струн в гомохиральных растворах и их ксерогелях. Установлено, что струны формируются группами, как правило, по несколько десятков штук (типичное количество струн в группе – (30-85)). Характерный масштаб области, в которой происходит коррелированное формирование струн, составляет, как правило, несколько сотен (обычно (200-600)) микрометров. Проведенные оценки позволяют предположить, что основным механизмом, обеспечивающим корреляцию формирования струн, является кулоновское взаимодействие заряженных торцов формирующихся струн.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979. – 342 с.
2. Стовбун С.В., Михайлов А.И., Занин // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2011. – № 3. – С. 92-97.
3. Стовбун С.В. Формирование конденсированной фазы (струн) в слабых растворах хиральных веществ // Хим. Физ. – 2011. – Т 30. – № 8. – С. 3-10
4. Стовбун С.В., Крутиус О.Н., Занин А.М., Скоробогатко Д.С., Костяновский Р.Г. Экспериментальное наблюдение анизометрических структур в растворах с низким содержанием гелатора // Хим. Физ. – 2011. – Т 30. – № 9. – С.63-66.
5. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А., Михайлов А.И., Костяновский Р.Г., Гришин М.В., Шуб Б.Р. Макроскопическая хиральность струн // Хим. Физ. – 2011. – Т 30. – № 12. – С. 55-59.
6. Kostyanovsky R.G., Lenev D.F., Krutius O.N., Stankevich A. A. Chirality-directed organogel formation // Mendeleev Commun. – 2005. – V. 15. – Is. 4. – P. 140-141.